

## ⑫ 特 許 公 報 (B2) 平3-24756

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 05 B 33/14識別記号 庁内整理番号  
6649-3K

⑭ 公告 平成3年(1991)4月4日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜発光素子

⑯ 特 願 昭58-200258

⑰ 公 開 昭60-91596

⑱ 出 願 昭58(1983)10月25日

⑲ 昭60(1985)5月22日

⑳ 発 明 者 谷 口 浩 司 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内㉑ 発 明 者 田 中 康 一 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内㉒ 発 明 者 小 倉 隆 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

㉓ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉔ 代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

審 査 官 浜 勇

㉕ 参 考 文 献 特開 昭59-196591 (JP, A)

1

2

## ① 特許請求の範囲

1 電界の印加にตอบสนองしてEL発光を呈する薄膜発光層を、化合物半導体母体と活性物質とで構成してなり、

前記化合物半導体母材はほぼ化学量論比組成を有することを特徴とする薄膜発光素子。

## 発明の詳細な説明

## &lt;技術分野&gt;

本発明は電界の印加にตอบสนองしてEL(Electro Luminescence)発光を呈する薄膜発光素子に関し、特にZnS等の化合物半導体母材から成る薄膜発光層を化学量論比組成とすることによって発光特性のより一層の安定化を達成する技術に関するものである。

## &lt;従来技術&gt;

従来より薄型の発光表示パネルに適する薄膜発光素子として、高い交流駆動電圧(10<sup>4</sup>V/cm程度)を印加した際の絶縁耐圧、発光効率及び動作の安定性等を高く維持するために、活性物質をドーブしたZnS、ZnSe等の化合物半導体材料から成る薄膜発光層の両面を絶縁層で被覆した二重絶縁膜構造薄膜発光素子が開発され、その実用化が

推進されている。薄膜発光素子の1例としてZnS:Mn薄膜発光素子の基本的構造を第1図に示す。ガラス基板1上にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>等から成る透明電極2、更にその上にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の単層膜もしくは多層膜から成る第1の絶縁層3をスパッタリングあるいは電子ビーム蒸着法等により形成する。第1の絶縁層3上にはZnSとMnの混成された焼結ペレットを電子ビーム蒸着することにより得られる発光層4が積層される。この時、蒸着材料の焼結ペレットは、活性物質となるMnが目的とする発光特性を得るために必要な濃度に添加されたZnSで構成され、得られる発光層4はZnSを母材とし、この中にMnが0.05~2.5wt%程度均一にドーブされた層となる。発光層4上には第1の絶縁層3と同様の材料群より選定された第2の絶縁層5が被覆され、これによって発光層4は上下の絶縁層3、5内に埋設される。第2の絶縁層5上にはAl等から成る背面電極6が形成されており、透明電極2と背面電極6は交流電源に接続されて薄膜発光素子に駆動電圧を印加する。これにより発光層4内に発生した電界によって伝

導帯に励磁されかつ加速されて十分なエネルギーを得た電子がMn発光センターを衝突励起し、励起されたMn発光センターが基底状態に戻る際に黄橙色の光を放射する。発光センサーとしてMn以外に希土類弗化物等を用いた場合には赤色、緑色、青色あるいは白色等の発光センター特有の発光色が得られる。

薄膜発光素子の発光輝度対印加電圧特性（ $B-V$ 特性）には第2図に示す如く閾値現象が存在する。即ち印加電圧を $V_{th}$ 以上にすると発光輝度は急激に増大し更に電圧を上昇させると飽和傾向を示す。しかしながらこの特性曲線は素子を製作した直後は図中に破線で示す如く低電圧側に位置し、動作中に高電圧側に移動する。安定な特性曲線を得るためには製作後の素子を所定時間動作させ、特性曲線が固定される位置即ち図中の実線の位置で駆動する。この初期動作を行なうことにより印加電圧に呼応したEL発光が安定に得られる。これを薄膜EL素子の安定化処理と称す。

また薄膜発光素子には第3図に示す如く交流印加電圧の昇圧過程と降圧過程で異なった $B-V$ 特性を示すヒステリシスメモリ効果を素子製作条件の適当な制御によつて付与することができる。しかし前述の $V_{th}$ と同様にメモリ効果の特性値であるメモリ幅 $V_M$ は素子製作直後の状態から動作時間に従つて飽和状態になるまで漸次増加するため、安定化処理が必要となる。

しかしながら、薄膜発光素子の量産性を考慮すると $B-V$ 特性を安定化するために素子を長時間動作させる安定化処理は大きな問題となる。

#### <発明の目的>

本発明は上述の問題点に鑑み、長時間の安定化処理を必要としない素子作製技術を導入したものである。即ち、薄膜EL素子製作後の $V_{th}$ 及び $V_M$ の増加の原因は従来の薄膜発光素子に使用されていた発光層が格子空孔を多量に含み、化学量論比組成からずれた組成となっていたためであることを求め、この点に立脚して本発明は量産性を有する薄膜発光素子の構造を提供することを目的とする。

#### <実施例の説明>

透明電極と背面電極間に電圧を印加すると各薄膜構成層の誘電率によつて定まる誘起電界が各層内に生ずる。しかしZnS発光層中ではエネルギー

バンドの曲りにより、発光層と絶縁層間の界面近傍の電界が相対的に高くなる。この高電界により界面近傍の浅い準位から伝導帯へトンネル効果により電子が放出される。この電子を一次電子と称す。一次電子は電界よりエネルギーを受け、ZnS層中にアバランジェを起こして多数の電子を生成することとなる。これらの電子も電界により十分なエネルギーを得て発光センターを衝突励起し、その結果EL発光が生じる。以上より $V_{th}$ を決定するのは発光層—絶縁層近傍における禁止帯中の準位の深さ及び密度である。浅い準位が多数存在すれば低電界で一次電子が生れ、浅い準位の減少にともなつて一次電子の生成に高電界を必要とする。

浅い準位の源はZnS発光層のS空孔である。S空孔はZnS発光層形成時及び形成後の真空中での熱処理過程で生じ、ZnS表面近傍ではS空孔密度は非常に高くなっている。従つて、素子製作直後は $V_{th}$ が低い電圧値を示す。次にこの素子を動作させると、高電界及び発熱によりS空孔の拡散が生じ膜厚方向の密度分布は均一化される。従つて素子製作直後高密度であつたZnS発光層—絶縁層界面近傍のS空孔は減少する。界面でのS空孔の減少に従つて $V_{th}$ は高電圧側へ移行する。S空孔の膜厚方向の均一化が完全に完了すると $V_{th}$ は固定され、 $R-V$ 特性は安定化する。尚、上述の説明ではZnS発光層のみに着目したが、第1及び第2の絶縁層特に発光層に積層して形成される第2の絶縁層が酸化物絶縁膜の場合（第2の絶縁膜が多層膜の場合は発光層と接する側の絶縁層が少なくとも酸化物絶縁層の場合）には酸化物からZnS発光層へ酸素原子の拡散が生じ、S空孔位置に酸素原子が配置される。この酸素原子の侵入も発光素子の動作中に生じ、S空孔の拡散と同様の効果を発光素子の $B-V$ 特性に与える。

以上より薄膜発光素子において安定化処理が必要となる原因は発光層の化学量論比組成からのずれであると判断される。化学量論比組成に制御された発光層を使用すれば、長時間の安定化処理を必要とすることもなく上述の問題点を解消することができる。尚、空孔に侵入する原子は母材構成元素に限らない。例えば、ZnS膜であればS空孔には硫黄以外にも酸素等の6族原子が侵入することができる。

以下具体的な実施例に即して第1図に示す基本的な薄膜発光素子の構成を説明する。

#### 実施例 (1)

ガラス基板1上に帯状の透明電極2を一定ピッチで配列し、この上に $Y_2O_3$ から成る第1の絶縁層3を形成する。第1の絶縁層上には母材としてZnSの化合物半導体を使用し活性物質としてMnを添加した焼結ペレットを電子ビーム蒸着してZnS:Mn発光層4を層設する。ZnS:Mn発光層4は蒸着形成後、硫黄雰囲気中 ( $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ Torr}$ ) にて熱処理する。この際の熱処理温度は $100^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で適宜設定する。この発光層4の熱処理により、発光層4表面に生成されるS空孔に雰囲気中のS原子が侵入してS空孔密度を低減する。従つて、発光層4において膜厚方向のS空孔密度の不均一が抑制され、発光層4の組成が化学量論比組成に近い状態に設定される。発光層4を熱処理した後、この上に $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 等の酸化膜と $Si_3N_4$ 等の窒化膜を重畳して堆積し、第2の絶縁層5とするとともに発光層4を埋設する。第2の絶縁層5上にはAl等から成る帯状の背面電極6を透明電極2と直交する方向に一定ピッチで配列して薄膜発光素子とする。

以上により作製された薄膜発光素子を動作試験して製作直後からの $V_{th}$ の挙動を求めると第5図に示す如くとなつた。図より明らかな如く $V_{th}$ は製作直後より極めて安定であり、従つてヒステリシスメモリ駆動を伴わない表示方式には有効で後の安定化処理が不要となる。メモリ幅 $V_w$ は若干変動するが、この変動幅も従来より軽減されており、従つて短時間の安定化処理でヒステリシスメモリ効果の実用性を確保することができる。

#### 実施例 (2)

実施例(1)と同様にガラス基板1上に透明電極2、第1の絶縁層3を順次積層する。次にZnS:Mn焼結ペレットを電子ビーム蒸着してZnS:Mn発光層4を層設した後、酸素雰囲気中にて $100^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する。この熱処理によりZnS:Mn発光層4の表面に形成されるS空孔に雰囲気中の酸素原子が侵入して空孔を消滅させる。従つて、発光層4表面でのS空孔密度が低減され、膜厚方向に均一なS空孔密度分布が得られる。この発光層4上に第2の絶縁層5、背面電極6を順次積層して薄膜発光素子を得る。

以上により作製された薄膜発光素子のB-V特性を製作直後より求めると第4図の如くとなる。図より明らかな如く $V_{th}$ 及び $V_w$ とも製作直後より極めて安定であり、後の安定化処理はほとんどあるいは全く不要となつた。

#### <発明の効果>

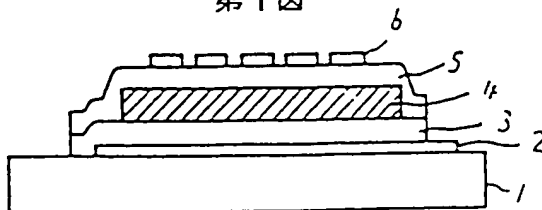
以上詳説した如く、本発明によれば、素子製作直後の安定化処理がほとんどあるいは全体不要となることができ、また製作工程も簡素化される。更にB-V特性が極めて安定で $V_{th}$ あるいは $V_w$ を正確に制御設定することができるため、信頼性の高い薄膜発光素子が再現性良く得られる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は薄膜発光素子の基本的構造を示す構成図である。第2図及び第3図は薄膜発光素子のB-V特性曲線を示す特性図である。第4図及び第5図はそれぞれ本発明の1実施例の薄膜発光素子における $V_{th}$ と $V_w$ を示すB-V特性図である。

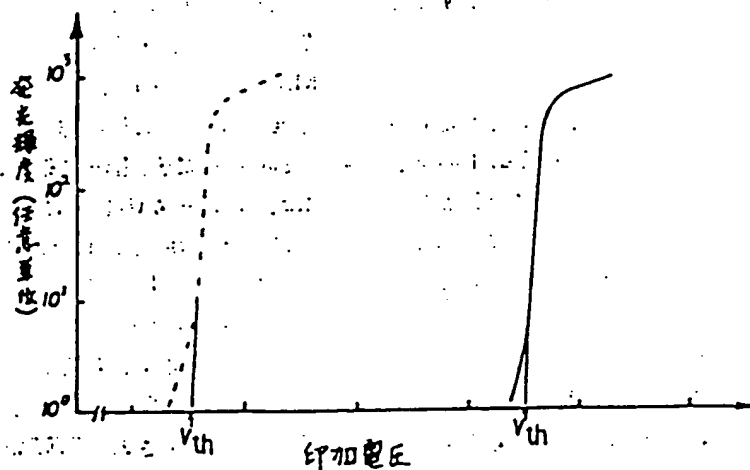
1……ガラス基板、2……透明電極、3……第1の絶縁膜、4……発光層、5……第2の絶縁膜、6……背面電極。

第1図

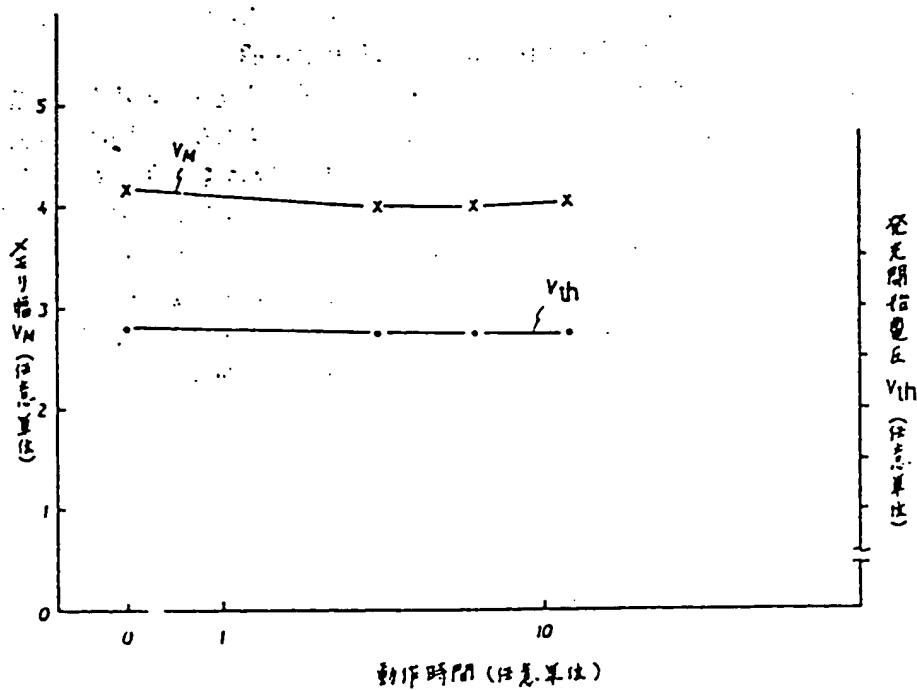


素子構造

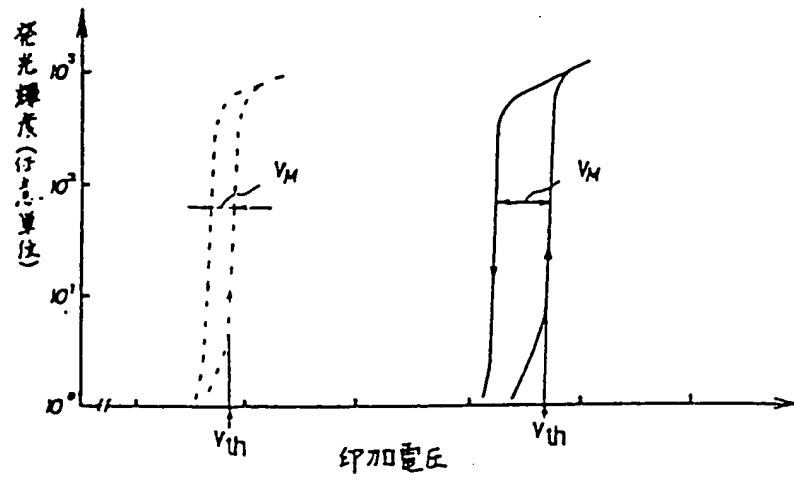
第2図



第4図



第3図



第5図

